

**WEST**

Generate Collection

Print

L15: 5 of 181

File: DWPI

Jun 23, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-258054  
DERWENT-WEEK: 199534  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical information recording medium with high C/N etc. - has protective layer between recording and reflecting layer

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE  
RICOH KK

CODE  
RICO

PRIORITY-DATA: 1993JP-0339742 (December 6, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07161072 A	June 23, 1995		006	G11B007/24

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 07161072A	December 6, 1993	1993JP-0339742	

INT-CL (IPC): B41 M 5/26; G11 B 7/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07161072A

BASIC-ABSTRACT:

A recording layer, a protective layer, and a reflective radiation layer are provided on a substrate. The recording layer contains at least Ag, In, Sb and Te. The protective layer between the recording layer and the reflective radiation layer consists of a mixt. of cpds., at least one selected from AlN, BN, SiC and C; and at least one of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

ADVANTAGE - High carrier to noise ratio, high erasing ratio, and superior repeating characteristics.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/4

TITLE-TERMS: OPTICAL INFORMATION RECORD MEDIUM HIGH N PROTECT LAYER RECORD REFLECT LAYER

ADDL-INDEXING-TERMS:  
CARRIER TO NOISE

DERWENT-CLASS: G06 L03 P75 T03 W04

CPI-CODES: G06-A08; G06-A11; G06-C06; G06-D07; L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01B1; T03-B01C5; T03-B01D8; W04-C01B; W04-C01C;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1247U; 1544U; 1669U; 1694U; 1893U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-161072

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 7 G	7215-5D		
	5 1 1	7215-5D		
B 4 1 M 5/26		9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	X
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-339742

(22) 出願日 平成5年(1993)12月6日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 影山 喜之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 井手 由紀雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 針谷 真人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

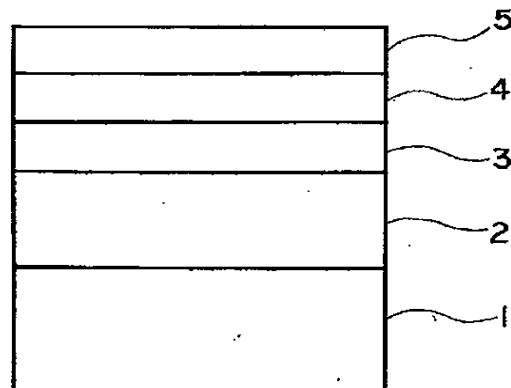
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 消去比が高く、多数回の記録・消去の繰り返しが可能な相変形状光情報記録媒体を提供する。

【構成】 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層がAg、In、Sb及びTeを少なくとも含み、記録層と反射放熱層との間の保護層が複数の化合物の混合物よりなり、その保護層を構成する化合物のうち少なくとも一種はAlN、BN、SiC及びCから選択された少なくとも一種であり、他の一種はSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>から選択された少なくとも一種であることを特徴とする光情報記録媒体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層がAg、In、Sb及びTeを少なくとも含み、記録層と反射放熱層との間の保護層が複数の化合物の混合物よりなり、その保護層を構成する化合物のうち少なくとも一種はAlN、BN、SiC及びCから選択された少なくとも一種であり、他の一種はSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>から選択された少なくとも一種であることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 保護層がAlNとSiO<sub>2</sub>の混合物からなり、そのモル比が90:10から10:90の範囲であることを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光情報記録媒体、特に光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ書換が可能である相変形状光情報記録媒体に関するものであり、光メモリー関連機器に応用される。

## 【0002】

【従来の技術】電磁波、特にレーザービームの照射による情報の記録、再生および消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非結晶相間、あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変形状光情報記録媒体がよく知られている。この相変形状光情報記録媒体は、特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから、最近その研究開発が活発になっている。その代表的な例として、USP3530441に開示されているように、Ge-Te、Ge-Te-Sn、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-Asなどのいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。また安定性、高速結晶化などの向上を目的に、Ge-Te系にAu（特開昭61-219692号公報）、SnおよびAu（特開昭61-270190号公報）、Pd（特開昭62-19490号公報）などを添加した材料の提案や、記録/消去の繰り返し性能向上を目的にGe-Te-Se-Sb、Ge-Te-Sbの組成比を特定した材料（特開昭62-73438号公報）の提案などもなされている。しかしながら、いずれも相変形状書換可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足するものではなかった。特にオーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、ならびに繰り返し記録回数の向上が解決すべき最重要課題となっている。

【0003】特開昭63-251290号公報では結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層を具備した光情報記録媒体が提案されている。ここで

実質的に三元以上の多元化合物単層とは三元以上の化学量論組成を持った化合物（たとえばIn<sub>3</sub>SbTe<sub>2</sub>）を記録層中に90原子%以上含むものとされている。このような記録層を用いることにより記録、消去特性の向上が図れるとしている。しかしながら上記公報の光情報記録媒体は、消去比が低いなどの欠点を有している。これらの事情から消去比が高く、尚且つ繰り返し特性の優れた光情報記録媒体の開発が望まれていた。このための方策として、記録層材料に適した保護層材料の開発が進められ、ZnS・SiO<sub>2</sub>（特開平4-74785号公報など）、SiN、AlNなどの材料が用いられている。しかし、これらの材料の組み合わせによっても光情報記録媒体として要求される諸特性のすべてを満足するものは得られていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、消去比が高く、多数回の記録-消去の繰り返し可能な相変形状光情報記録媒体を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、前述目的に合致する記録層材料、保護層材料の組み合わせを見いだした。即ち、本発明は、基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層がAg、In、Sb及びTeを少なくとも含み、記録層と反射放熱層との間の保護層が複数の化合物の混合物よりなり、その保護層を構成する化合物のうち少なくとも一種はAlN、BN、SiC及びCから選択された少なくとも一種であり、他の一種はSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>から選択された少なくとも一種であることを特徴としている。本発明者らは、この構成を用いれば、前記課題を達成し、高C/N、高消去比かつ繰り返し特性の優れた光情報記録媒体が得られることを確認し、本発明を完成するに至ったものである。

【0006】以下、本発明を添付図面に基づき詳細に説明する。図1は本発明の一構成例を示すもので、基板1上に下部耐熱性保護層2、記録層3、上部耐熱性保護層4及び反射放熱層5が設けられている。耐熱性保護層は必ずしも記録層の両側ともに設ける必要はないが、基板がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には下部耐熱性保護層2を設けることが望ましい。

【0007】本発明にかかわる記録層は構成元素として少なくともAg、In、Sb、Teを含むものである。またディスク特性をさらに一層向上させることを目的として他の元素を加えてもよい。例えばIVa、Vaなどの遷移金属元素（Ti、V、Cr、Zn、Nb、Moなど）を添加すると、結晶化速度の制御が容易となり、構造安定性の改善、繰り返し特性の向上が図れるようになる。記録層は製膜時にアモルファスであることが多い

が、媒体形成後熱処理して初期化する。

【0008】図2は電子顕微鏡観察、電子線回折、X線回折の結果をもとに、最適な記録層の安定状態（未記録部）の様子を模式的に示した図である。結晶相の化学量論組成あるいはそれに近い $\text{AgSbTe}_2$ と少なくともInとSbからなるアモルファス相が混相状態で存在している。

【0009】その混相状態は化学量論組成あるいはそれに近い $\text{AgSbTe}_2$ 結晶相中に少なくともInとSbからなるアモルファス相が分散した状態、あるいは少なくともInとSbからなるアモルファス相中に $\text{AgSbTe}_2$ 結晶相が分散した状態あるいはこれらが混在した状態をとることができる。

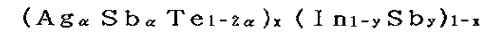
【0010】アモルファス相は一般に等方性の高い構造を持つと言われている。一方、 $\text{AgSbTe}_2$ も等方的な結晶構造である立方晶構造をもつため、たとえばレーザー光により高温から急冷されアモルファス相となる際（記録→準安定状態への転移）には高速で均一な相変化がおこり、物理的、化学的にばらつきの少ないアモルファス相となる。このアモルファス相の微細な構造は解析が困難であり、詳細は不明であるが、たとえばアモルファス相の化学量論組成あるいはそれに近い $\text{AgSbTe}_2$ と少なくともIn、Sbからなるアモルファス相の組み合わせ、または全く別の単一アモルファス相になっていると考えられる。

【0011】また、逆にこのような均一性の高いアモルファス相から等方的な結晶構造への転移において（消去→安定状態への転移）は結晶化も均一に起こり、したがって消去比は非常に高いものとなる。また図2のような混在状態ではサイズ効果による融点降下がおこるため、比較的低い温度で相転移を起こすことができる。即ち、記録媒体としては記録感度が向上する。

【0012】このような混相状態は $\text{AgInTe}_2$ とSbとを原材料で用いることにより作成することができる。製膜時の記録膜は、原材料の化学構造を反映し $\text{AgInTe}_2$ とSbのアモルファス相になっていると考えられる。これは結晶化転移点（190～220℃）付近の温度で熱処理を施すことにより $\text{AgInTe}_2$ とSbの結晶相が得られることで確認できる。このような記録膜を適当なパワーのレーザー光、または熱等により初期化することにより、はじめて微細な化学量論組成あるいはそれに近い $\text{AgSbTe}_2$ と少なくともIn、Sbからなるアモルファスの均一な混相を作成することができる。すなわちAg、In、Sb、Teを少なくとも含む系において、製膜時の記録膜に対して初期化プロセスとして置換反応をおこさせ、構造変化させることにより適切な構造を得ることができる。このプロセスは製膜時の記録膜を加熱し、融解あるいはそれに近い活性な状態にし、その後適切な冷却速度で冷却することからなるものである。冷却速度が速すぎれば記録層はアモルファス構

造となり、逆に遅すぎると好ましい微細な混相構造とはならず、In、Sbからなる相も結晶化する。

【0013】記録層の組成は、



とした時に、

$$0.1 < x < 0.3$$

$$0.3 \leq x \leq 0.5$$

$$0.7 \leq y \leq 0.9$$

の範囲のものが好ましい。

【0014】本発明の記録層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。気相成長法以外にゾルゲル法のような湿式プロセスも適用可能である。記録層の膜厚としては100～10000Å、好適には200～3000Åとするのがよい。100Åより薄いと光吸収能が著しく低下し、記録層としての役割をはたさなくなる。また、10000Åより厚いと高速で均一な相変化がおこりにくくなる。

【0015】基板と記録層間の下部耐熱性保護層の材料としては、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ ・ $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ などの金属酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{ZrN}$ などの金属窒化物、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TaS}_4$ などの金属硫化物、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ などの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物が挙げられる。

【0016】一方、記録層と反射放熱層間の上部耐熱性保護層としては、 $\text{AlN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{SiC}$ 、ダイヤモンド状カーボン等の熱伝導率が $1\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$ 以上の化合物と、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等の酸化物との混合物が適している。特に、 $\text{AlN}$ と $\text{SiO}_2$ の組合せが好ましい。この上部耐熱性保護層は記録層の冷却速度を制御する役割を担っており、特に記録層が前記のAg、In、Sb、Teからなり、 $\text{AgSbTe}_2$ 微結晶を含んだ混相からなる場合、結晶化速度が大きい（溶融状態から冷却凝固する際、アモルファスになる臨界冷却速度が大きい）ため、上部耐熱性保護層の熱伝導率は大きいことが望ましい。しかし、前記 $\text{AlN}$ 等の高熱伝導率材料を単体で用いた場合、応力が大きくなり、繰返し特性が悪くなってしまう。これに対し本発明では前記 $\text{AlN}$ 等の高熱伝導率材料と $\text{SiO}_2$ 等の酸化物との混合物を用いることにより、熱伝導率をそれほど低下させることなく、応力の小さい媒体を得ることができ、結果として繰返し特性を大きく改善することができる。

【0017】上記混合物を成膜するためには、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法等の薄膜形成手段を用いることができる。特にスパッタリング法は、保護層のグレインサイズの制御等が容易にできるため好ましい。これにより、応力制御ができるため、繰返し特

性が改善されるものと考えられる。上記混合物の成膜時のスパッタリングターゲットとしては、例えばAlNとSiO<sub>2</sub>の混合物の場合には、AlN微粒子とSiO<sub>2</sub>微粒子を混合・焼成したものを用いることが好ましい。

【0018】上記混合物においてAlN等の高熱伝導率材料とSiO<sub>2</sub>等の金属酸化物とのモル比は90:10～10:90の範囲であることが望ましい。SiO<sub>2</sub>等の金属酸化物はモル比で10%未満であると顕著な効果があらわれず繰返し特性は改善されない。また90%を超えると熱伝導率の急激な低下を生じ、C/N、消去比の低下が生じる。

【0019】下部耐熱性保護層の膜厚は500Å以上5000Å以下が好ましい。500Åよりも薄くなると耐熱性保護層としての機能をたさなくなり、逆に5000Åよりも厚くなると剥離を生じやすくなる。

【0020】一方、上部耐熱性保護層の膜厚は100Å以上2000Å以下が好ましい。100Å以下では繰返し特性が低下し、2000Å以上では感度の低下を生じる。

【0021】反射放熱層としては、Al、Au、Agなどの金属材料、またはそれらの合金などを用いることができる。反射放熱層は必ずしも必要ではないが、過剰な熱を放出し、記録媒体自身への熱負担を軽減するために設けるほうが望ましい。このような反射放熱層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。反射放熱層の膜厚としては、100～3000Å、好適には500～2000Åとするのがよい。100Åよりも薄くなると反射放熱層の機能を果さなくなり、逆に3000Åよりも厚くなると感度の低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。

【0022】基板の材料は、通常、ガラス、セラミックス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コストの点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられるが、加工法、光学特性などの点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。また基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

【0023】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0024】実施例

3. 5インチグループ付きポリカーボネートディスク基板上に下部耐熱性保護層としてZnS・SiO<sub>2</sub>の混合層(SiO<sub>2</sub>20mol%)を2000Å、Ag、I

n、Sb、Teからなる記録層を350Å、上部耐熱性保護層としてAlN・SiO<sub>2</sub>の混合層(SiO<sub>2</sub>30mol%)300Å、反射放熱層としてAgを700Å、順次スパッタ法により積層成膜した。その際記録層用スパッタリングターゲットとしては6インチφ、AgInTe<sub>2</sub>ターゲットエロージョン部に15mm□Sbチップを8個のせたものを用いた。得られた記録層の組成は、前記組成式においてα=0.2、x=0.42、y=0.8であった。また上部耐熱性保護層用スパッタリングターゲットとしてはAlNとSiO<sub>2</sub>微粒子を焼成したものを用いた。

【0025】上記で作製した各ディスクは波長780nm、NA0.5のピックアップを用いてLD初期化し、本発明による光ディスクとした。初期化線速は、1.2m/s、LDパワーは10mWとした。

【0026】比較例

上記実施例において、上部耐熱性保護層としてAlN・SiO<sub>2</sub>混合層の代わりにAlNを300Å成膜した以外は同様にして比較例の光ディスクを作製した。

【0027】上記で作製した各光ディスクの評価を、波長780nm、NA0.5のピックアップを用いて行った。光ディスクの線速は1.2m/sとした。記録周波数720kHz、200kHzの信号を交互にオーバーライト記録し、720kHzの信号のC/N、消去比を特性値とした。オーバーライト繰返しによる720kHzの信号のC/Nの変化の様子を図3及び図4に示す。図から、上部耐熱性保護層材料をAlN・SiO<sub>2</sub>混合層とすることにより、繰返し回数が改善されることがわかる。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、前記構成としたので、従来技術に比較してC/N、消去比の飛躍的向上が達成でき、なおかつ繰返し記録/消去特性の優れた光情報記録媒体の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一構成例を示す模式断面図である。

【図2】電子顕微鏡観察等の結果をもとに最適な記録層の安定状態(未記録部)の様子を模式的に示した図である。

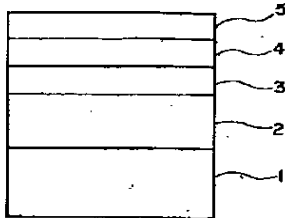
【図3】実施例の光ディスクのC/Nの変化の様子を示す図である。

【図4】比較例の光ディスクのC/Nの変化の様子を示す図である。

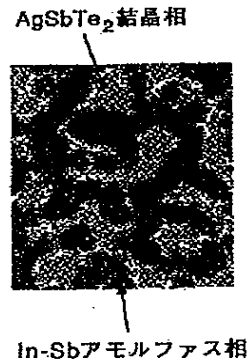
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部耐熱性保護層
- 3 記録層
- 4 上部耐熱性保護層
- 5 反射放熱層

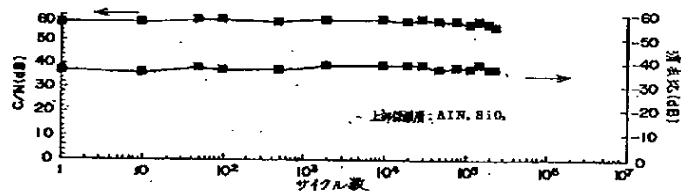
【図1】



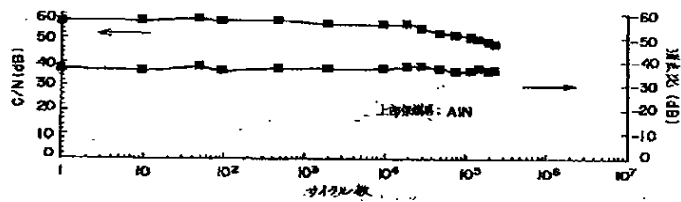
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 正悦  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 出口 浩司  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(6)

特開平7-161072

(72)発明者 山田 勝幸  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 岩崎 博子  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 林 嘉隆  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] By irradiating an optical information record medium, especially a light beam, this invention makes record layer material produce a phase change, and is applied to an optical-memory related equipment about the phase-change form light information record medium which can perform informational record and reproduction and can be rewritten.

[0002]

[Description of the Prior Art] The so-called phase-change form light information record medium using transition between a crystal-amorphous interphase or a crystal-crystal phase is well known as one of the optical-memory media in which record of an electromagnetic wave, especially the information by irradiation of a laser beam, reproduction, and elimination are possible. Especially, by optical MAG memory, over-writing by the difficult single beam is possible, and since the optical system by the side of a drive is also more simple, as for this phase-change form light information record medium, the research and development are active recently. As the typical example, the so-called charges of a chalcogen system alloy, such as germanium-Te, germanium-Te-Sn, germanium-Te-S, germanium-Se-S, germanium-Se-Sb, germanium-As-Se, In-Te, Se-Te, and Se-As, are raised as indicated by USP3530441. Moreover, the proposal of the material which added Au (JP,61-219692,A), Sn, Au (JP,61-270190,A), Pd (JP,62-19490,A), etc. in the germanium-Te system, the proposal of material (JP,62-73438,A) which specified the composition ratio of germanium-Te-Se-Sb and germanium-Te-Sb for the purpose of the improvement in repeatability ability of record/elimination are made for the purpose of the improvement in stability, high-speed crystallization, etc. However, it was not what may satisfy many properties of all that all are required as a phase-change form rewritable optical-memory medium. It is the problem of the utmost importance which should be erased especially at the time of over-writing, and improvement in a recording rate should solve repeatedly in prevention of the elimination ratio fall by the remainder, and a row.

[0003] In JP,63-251290,A, the optical information record medium possessing the record layer which a crystallized state becomes from the plural compound single phase of 3 yuan or more substantially is proposed. With the plural compound monolayer of 3 yuan or more, the compound (for example,  $\text{In}_3\text{SbTe}_2$ ) with the 3 yuan or more stoichiometric composition shall be substantially included more than 90 atom % in a record layer here. It is supposed by using such a record layer that improvement in record and an elimination property can be aimed at. However, the optical information record medium of the above-mentioned official report has a fault, like an elimination ratio is low. these situations to an elimination ratio -- high -- in addition -- and development of the optical information record medium which was excellent in the repeat property was desired As a policy for this, development of the protective-layer material suitable for record layer material is furthered, and material, such as  $\text{ZnS-SiO}_2$  (JP,4-74785,A etc.), and  $\text{SiN}$ ,  $\text{AlN}$ , is used. However, what satisfies many properties of all demanded as an optical information record medium also with the combination of such material is not obtained.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made in view of the above situations, and an elimination ratio is high and it aims at offering the phase-change form light information record medium in which the repeat of many record-elimination is possible.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention persons found out the combination of the record layer material corresponding to the above-mentioned purpose, and protective-layer material, as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. Namely, this invention is set to the optical information record medium which has a record layer, a protective layer, and a reflective thermolysis layer on a substrate. A record layer consists of mixture of the compound of plurality [ protective layer / between a record layer and a reflective thermolysis layer ], including Ag, In, Sb, and Te at least. It is a kind at least and other kinds are characterized by the thing as which it was chosen from \*\*  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{SiC}$ , and  $\text{C}$  at least among the compounds which constitute the protective layer, which was chosen from  $\text{SiO}_2$ , aluminum  $2\text{O}_3$ , and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and which is a kind at least. If this composition is used, this invention persons attain the aforementioned technical problem, will check that the optical information record medium which was excellent in quantity C/N, the high elimination ratio, and the repeat property is obtained, and will come to complete this invention.

[0006] Hereafter, this invention is explained in detail based on an accompanying drawing. Drawing 1 shows the example of 1 composition of this invention, and the lower thermal-resistance protective layer 2, the record layer 3, the up thermal-resistance protective layer 4, and the reflective thermolysis layer 5 are formed on the substrate 1. Although a heat-resistant protective layer



does not necessarily need to prepare the both sides of a record layer, when thermal resistance is low material like polycarbonate resin in a substrate, it is desirable to form the lower thermal-resistance protective layer 2.

[0007] The record layer in connection with this invention contains Ag, In, Sb, and Te at least as a composition element. Moreover, you may add other elements for the purpose of raising a disk property further further. For example, if transition-metals elements (Ti, V, Cr, Zn, Nb, Mo, etc.), such as IVa and Va, are added, control of crystallization speed becomes easy and improvement of structural stability and improvement in a recurrence property can be aimed at. A medium formation postheat treatment is carried out and a record layer is initialized, although there are many amorphous things at the time of film production.

[0008] Drawing 2 is drawing having shown typically the situation of the stable state (non-Records Department) of the optimal record layer based on the result of electron microscope observation, an electron diffraction, and X-ray diffraction. The amorphous phase which serves as AgSbTe<sub>2</sub> near the stoichiometric composition of a crystal phase or it from In and Sb at least exists in the state of a mixed phase.

[0009] The mixed phase state can take the state where the state which the amorphous phase which consists of In and Sb at least into a stoichiometric composition or the AgSbTe<sub>2</sub> crystal phase near it distributed, the state which AgSbTe<sub>2</sub> crystal phase distributed in the amorphous phase which consists of In and Sb at least, or these were intermingled.

[0010] It is said that an amorphous phase generally has isotropic high structure. In case a laser beam quenches from an elevated temperature and it becomes an amorphous phase on the other hand since it has the cubic structure where AgSbTe<sub>2</sub> is also the isotropic crystal structure for example, (transition to a record -> metastable state), a uniform phase change starts at high speed, and it becomes an amorphous phase with little dispersion physically and chemically. It is thought that the structure with this detailed amorphous phase is the combination or the completely different single amorphous equality of the amorphous phase which serves as AgSbTe<sub>2</sub> near the stoichiometric composition of an amorphous phase or it from In and Sb at least, for example although analysis is difficult and unknown for details.

[0011] moreover, the transition to the isotropic crystal structure from such [ conversely ] a homogeneous high amorphous phase -- setting (transition to an elimination -> stable state) -- crystallization also takes place uniformly, therefore an elimination ratio will become very high. Moreover, in the mixture state like drawing 2, since melting point lowering by the size effect starts, phase transition can be comparatively caused at low temperature. That is, record sensitivity improves as a record medium.

[0012] Such a mixed phase state can be created by using AgInTe<sub>2</sub> and Sb with raw material. It is thought that the record film at the time of film production has an amorphous phase of AgInTe<sub>2</sub> and Sb reflecting the chemical structure of raw material. This can be checked by the crystal phase of AgInTe<sub>2</sub> and Sb being obtained by heat-treating at the temperature near the crystallization transition point (190-220 degrees C). The amorphous uniform mixed phase which serves as AgSbTe<sub>2</sub> near a detailed stoichiometric composition or detailed it from In and Sb at least for the first time can be created by initializing such record film with the laser beam of suitable power, or heat. That is, in the system which contains Ag, In, Sb, and Te at least, a substitution reaction can be made to be able to start as an initialization process to the record film at the time of film production, and suitable structure can be acquired by making it change structurally. This process heats the record film at the time of film production, and changes it into the activity state near dissolution or it, and it consists of cooling with a cooling rate suitable after that. If a cooling rate is too quick, a record layer will also crystallize the phase which serves as amorphous structure, and desirable detailed mixed phase structure will not become, but will consist of In and Sb if too conversely late.

[0013] Composition of a record layer has the desirable thing of the range of  $0.1 < \alpha < 0.30.3 \leq x \leq 0.50.7 \leq y \leq 0.9$ , when it is made into  $x(\text{Ag}\alpha\text{Sb}\alpha\text{Te}1-2\alpha)(\text{In}1-y\text{Sb})1-x$ .

[0014] The record layer of this invention can be formed by various vapor growths, for example, a vacuum deposition method, the sputtering method, the plasma CVD method, optical CVD, the ion plating method, the electron-beam-evaporation method, etc. A wet process like a sol gel process is also applicable in addition to a vapor growth. As thickness of a record layer, it is good to consider [ 100-10000Å ] as 200-3000Å suitably. When thinner than 100Å, optical-absorption ability falls remarkably and stops playing a role of a record layer. Moreover, if thicker than 10000Å, it will be hard coming to start a uniform phase change at high speed.

[0015] As a material of the lower thermal-resistance protective layer between a substrate and a record layer SiO, SiO<sub>2</sub>, ZnO-SnO<sub>2</sub>, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Metal nitrides, such as metallic oxides, such as ZrO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and AlN, TiN, BN, ZrN, Carbide, and diamond-like carbon or those mixture, such as metallic sulfide, such as ZnS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and TaS<sub>4</sub>, SiC and TaC, B<sub>4</sub>C, and WC, TiC, ZrC, are mentioned.

[0016] On the other hand, as an up thermal-resistance protective layer between a record layer and a reflective thermolysis layer, the mixture of the compound of 1 or more W/cm-K and the oxide of SiO<sub>2</sub>, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grade is suitable for the thermal conductivity of AlN, BN, SiC, diamond-like carbon, etc. Especially, the combination of AlN and SiO<sub>2</sub> is desirable. When the section thermal-resistance protective layer is bearing the role which controls the cooling rate of a record layer, and besides consists of Ag, In, Sb, and Te of the above [ especially a record layer ] and it consists of a mixed phase containing AgSbTe<sub>2</sub> microcrystal, since crystallization speed is large (the critical cooling rate which becomes amorphous is large in case cooling solidification is carried out from a melting state), the thermal conductivity of an up thermal-resistance protective layer has a desirable large thing. However, when high temperature conductivity material, such as Above AlN, is used alone, stress will become large and a recurrence property will become bad. On the other hand, in this invention, without reducing thermal conductivity so much by using the mixture of high temperature conductivity material, such as Above AlN, and the oxide of SiO<sub>2</sub> grade, a medium with small stress can be obtained and a property can be repeatedly improved greatly as a result.

[0017] In order to form the above-mentioned mixture, thin film means forming, such as a vacuum deposition method, the

sputtering method, and a plasma CVD method, can be used. Since especially the sputtering method can perform control of the grain size of a protective layer etc. easily, it is desirable. Thereby, since stress control is possible, it is thought that a recurrence property is improved. It is desirable to use what mixed and calcinated the AlN particle and SiO<sub>2</sub> particle, for example as a sputtering target at the time of membrane formation of the above-mentioned mixture in the case of the mixture of AlN and SiO<sub>2</sub>. [0018] As for the mole ratio of high temperature conductivity material, such as AlN, and the metallic oxide of SiO<sub>2</sub> grade, in the above-mentioned mixture, it is desirable that it is the range of 90:10-10:90. With the metallic oxide of SiO<sub>2</sub> grade being less than 10% in a mole ratio, a remarkable effect does not appear and a property does not improve repeatedly. Moreover, if it exceeds 90%, the rapid decline in thermal conductivity will be produced and the fall of C/N and an elimination ratio will arise.

[0019] The thickness of a lower thermal-resistance protective layer has 500A or more desirable 5000A or less. When it becomes thinner than 500A, it stops achieving the function as a heat-resistant protective layer, and if it becomes conversely thicker than 5000A, it will become easy to produce ablation.

[0020] On the other hand, the thickness of an up thermal-resistance protective layer has 100A or more desirable 2000A or less. In 100A or less, a property falls repeatedly, and the fall of sensitivity is produced in 2000A or more.

[0021] As a reflective thermolysis layer, metallic materials, such as aluminum, Au, and Ag, or those alloys can be used. It is more desirable to prepare in order to emit superfluous heat and to mitigate the own heat burden of a record medium although a reflective thermolysis layer is not necessarily required. Such a reflective thermolysis layer can be formed by various vapor growths, for example, a vacuum deposition method, the sputtering method, the plasma CVD method, optical CVD, the ion plating method, the electron-beam-evaporation method, etc. As thickness of a reflective thermolysis layer, it is good to consider 100-3000A ] as 500-2000A suitably. When it becomes thinner than 100A, it stops achieving the function of a reflective thermolysis layer, and if it becomes conversely thicker than 3000A, the fall of sensitivity will be caused, or it becomes easy to produce interfacial peeling.

[0022] Usually, the material of a substrate is glass, ceramics, or a resin, and a resin substrate is suitable for it in respect of a moldability and cost. Although polycarbonate resin, acrylic resin, an epoxy resin, polystyrene resin, the acrylonitrile-styrene copolymer resin, a polyethylene resin, polypropylene resin, a silicone system resin, a fluorine system resin, ABS plastics, a urethane resin, etc. are raised as an example of representation of a resin, polycarbonate resin and an acrylic resin are desirable in respect of the processing method, an optical property, etc. Moreover, as a configuration of a substrate, you may have the shape of the shape of a disk, the shape of a card, and a sheet.

[0023]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely.

[0024] Laminating membrane formation of the 700A of Ag was carried out for the record layer which consists the mixolimnion (SiO<sub>2</sub>220mol%) of ZnS-SiO<sub>2</sub> of 2000A, and Ag, In, Sb and Te by the spatter one by one as 350A and an up thermal-resistance protective layer as a lower thermal-resistance protective layer on the polycarbonate disk substrate with the 3.5 inches groove of examples as 300A (SiO<sub>2</sub>230mol%) of mixolimnions of AlN-SiO<sub>2</sub>, and a reflective thermolysis layer. What put eight 15 mm\*\*Sb chips on 6inchphi and the AgInTe<sub>2</sub> target erosion section as a sputtering target for record layers at that time was used.

Composition of the obtained record layer was  $\alpha = 0.2$ ,  $x = 0.42$ , and  $y = 0.8$  in the aforementioned empirical formula.

Moreover, what calcinated AlN and SiO<sub>2</sub> particle as a sputtering target for up thermal-resistance protective layers was used.

[0025] Each disk produced above carried out LD initialization using the pickup of the wavelength of 780nm, and NA0.5, and was used as the optical disk by this invention. 1.2 m/s and LD power set initialization linear velocity to 10mW.

[0026] In the example of comparison above-mentioned example, the optical disk of the example of comparison was similarly produced except having formed 300A of AlN(s) instead of AlN-SiO<sub>2</sub> mixolimnion as an up thermal-resistance protective layer.

[0027] Evaluation of each optical disk produced above was performed using the pickup of the wavelength of 780nm, and NA0.5. Linear velocity of an optical disk was made into 1.2 m/s. Over-writing record of the record frequency of 720kHz and the 200kHz signal was carried out by turns, and C/N of a 720kHz signal and the elimination ratio were made into weighted solidity. The situation of change of C/N of the 720kHz signal by over-writing recurrence is shown in drawing 3 and drawing 4. From drawing, by making up thermal-resistance protective-layer material into AlN-SiO<sub>2</sub> mixolimnion shows that a repeat count is improved.

[0028]

[Effect of the Invention] since it considered as the aforementioned composition according to this invention -- the conventional technology -- comparing -- the improvement in fast of C/N and an elimination ratio -- it can attain -- in addition -- and offer of an optical information record medium which was excellent in repeat record / elimination property is attained

[Translation done.]